

# BEST AVAILABLE COPY

## OPTICAL RETARDATION FILM, METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME, AND ELLIPTICALLY POLARIZING PLATE

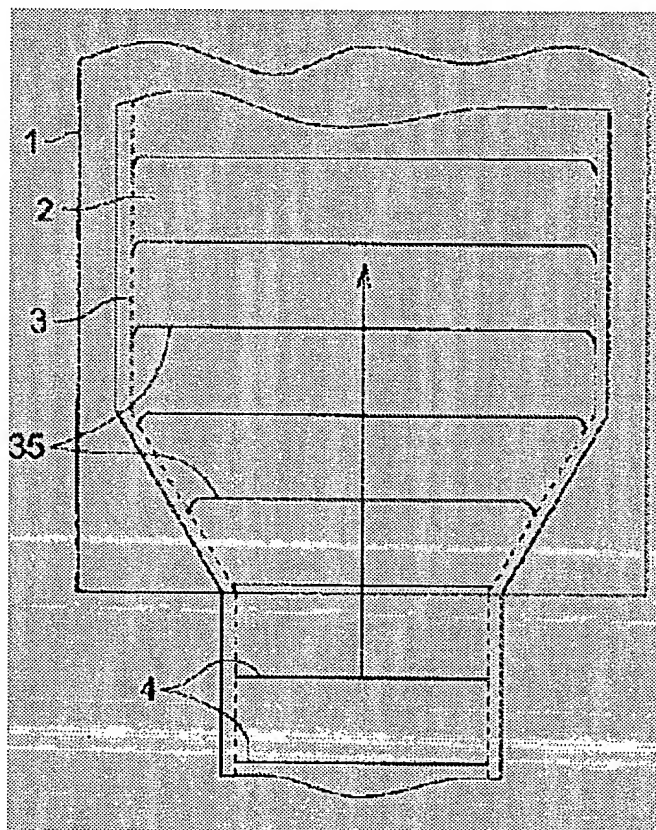
**Patent number:** JP2002296422  
**Publication date:** 2002-10-09  
**Inventor:** YAJIMA TAKATOSHI  
**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND  
**Classification:**  
**- international:** G02B5/30; B29C41/28; B29C41/52; C08J5/18; B29K1/00; B29L7/00; C08L1/10  
**- european:**  
**Application number:** JP20010103093 20010402  
**Priority number(s):** JP20010103093 20010402

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2002296422

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for manufacturing an optical retardation film having a lag axis which is parallel to a lateral direction perpendicular to a lengthwise direction of the film and extends almost over a full film width, having positive chromatic dispersion characteristics and having respectively uniform retardation in an in-plane direction and in a thickness direction and a direction of the lag axis and to provide an elliptically polarizing plate having a dark field without any unevenness and being excellent in productivity.

**SOLUTION:** The method for manufacturing the optical retardation film is characterized by stretching a web removed from a metal supporting body in the lateral direction (a width direction) keeping temperature of edge parts of the web higher than that of a central part by 1-30 deg.C in film forming the cellulose ester film with a solution casting film forming method.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-296422

(P2002-296422A)

(43) 公開日 平成14年10月9日 (2002. 10. 9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト (参考)
G 0 2 B 5/30		G 0 2 B 5/30	2 H 0 4 9
B 2 9 C 41/28		B 2 9 C 41/28	4 F 0 7 1
41/52		41/52	4 F 2 0 5
C 0 8 J 5/18	C E P	C 0 8 J 5/18	C E P
// B 2 9 K 1:00		B 2 9 K 1:00	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-103093(P2001-103093)

(22) 出願日 平成13年4月2日 (2001. 4. 2)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 矢島 孝敏

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

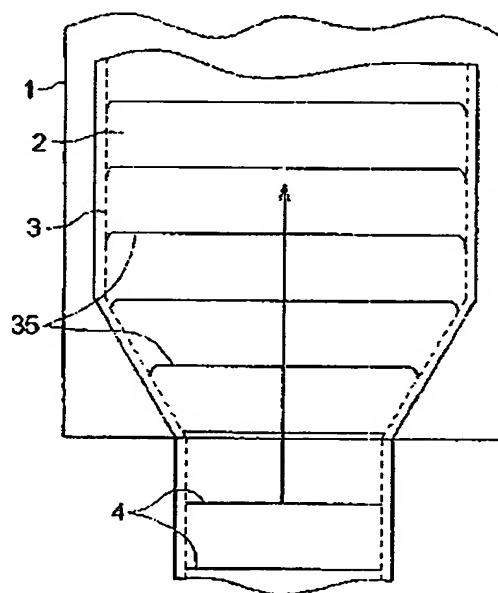
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 位相差フィルム、その製造方法及び枠円偏光板

(57) 【要約】

【課題】 フィルムの縦方向に対して直角な横方向に平行な遅相軸をフィルム幅ほとんどに有し、また正の波長分散特性を有し、面内方向のレターデーション、厚み方向のレターデーション及び遅相軸方向がそれぞれ均一な位相差フィルムの製造方法を提供し、ムラのない暗視野を有し、且つ生産性に優れた枠円偏光板を提供する。

【解決手段】 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、金属支持体から剥離したウェブを、ウェブの端部を中央部より1〜30℃高い温度にして横方向（幅方向）に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。



(2)

特開2002-296422

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、下記式(Ⅰ)及び(Ⅱ)を同時に満足するセルロースエステルを用いたドープを金属支持体に流延し、金属支持体から剥離したウェブを、ウェブの平均残留溶媒量が5～60質量%の間に、60～170℃の温度で、横(幅)方向にウェブを挟む幅に対して1.15～2.0倍に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

(Ⅰ)  $2.3 \leq X + Y \leq 2.85$

(Ⅱ)  $1.4 \leq X \leq 2.85$

但し、Xはアセチル基の置換度、Yはプロピオニル基及び/またはブチリル基の置換度である。

【請求項2】 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、金属支持体から剥離したウェブを、その端部を中央部より1～30℃高い温度にして横方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【請求項3】 ウェブの端部を中央部より1～30℃高い温度にして延伸することを特徴とする請求項1に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項4】 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、金属支持体から剥離したウェブを、その端部を中央部より0.1～30質量%多い残留溶媒量の状態を横方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【請求項5】 ウェブの端部を中央部より0.1～30質量%多い残留溶媒量の状態を延伸することを特徴とする請求項1乃至3の何れか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項6】 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、金属支持体から剥離したウェブの横延伸を温度の異なる二つのゾーンで行い、第2ゾーンでの横延伸を第1ゾーンより1～50℃高い温度で行うことを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【請求項7】 金属支持体から剥離したウェブの横延伸を温度の異なる二つのゾーンで行い、第2ゾーンでの横延伸を第1ゾーンより1～50℃高い温度で行うことを特徴とする請求項1乃至5の何れか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項8】 横延伸を行う直前のウェブの温度を、横延伸時のそれより1～100℃低くすることを特徴とする請求項1乃至7の何れか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【請求項9】 請求項1乃至8の何れか1項に記載の方法で製造されたことを特徴とする位相差フィルム。

【請求項10】 請求項9に記載の位相差フィルムを偏光フィルムの少なくとも片面に貼り合わせたことを特徴とする楕円偏光板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は位相差フィルム及びその製造方法に関し、詳しくはレターデーション特性や遅相軸の角度ムラの少ない光学的に均一な位相差フィルム及びその製造方法に関する。更に暗視野ムラのない楕円偏光板に関する。

【0002】

【従来の技術】 各種OA機器などの画像表示部分に用いられている、ツイステッドネマチック液晶画像表示装置やスーパーツイステッドネマチック液晶画像表示装置などでは、液晶セルで生じる位相差により表示画面が着色するという欠点があるため、画像表示装置の部位に位相差フィルムを用いることによってこのような欠点を解消している。多くの場合、位相差フィルムは、偏光板と貼り合わせて楕円偏光板や円偏光板として用いられている。なお、この位相差フィルムは防眩効果を有している場合が多い。

【0003】 これらの画像表示装置は、年々高解像度や大型化に伴い、それに用いられる位相差フィルムは、面内方向のレターデーションや厚み方向のレターデーション、更には遅相軸方向等、フィルムの広い範囲において均一にコントロールされたものが求められている。

【0004】 また、位相差フィルムが長波長ほど大きい位相差を示すような波長分散特性についても注目されて来ている。位相差フィルムを四分の一波長板として用いる場合を例にとると、波長分散特性は可視光の波長400～700nmの範囲で、いずれの波長においても四分の一波長の位相差を示すことが好ましい。実際的には、波長450nm、550nm、650nmにおける光学フィルムの位相差をそれぞれ $R_{450}$ 、 $R_{550}$ 、 $R_{650}$ としたとき、

$$0.5 < R_{450} / R_{650} < 1.0$$

$$1.0 < R_{450} / R_{550} < 1.5$$

の範囲にあることにより、表示画像の着色等のない良好な画像が得られる。

【0005】 一般に、位相差フィルムとしては、固有複屈折率の大きいポリカーボネート系の樹脂フィルムを縦方向(製造の際にフィルムの走行する方向)に一軸延伸したものが用いられているが、ポリカーボネート系の位相差フィルム単独では上述した様な正の波長分散特性を得ることは出来なかった。またこの位相差フィルムは遅相軸方向が延伸方向と同じ縦方向である。位相差フィルムを偏光フィルムに貼り合わせる場合、遅相軸方向を偏光フィルムの横方向(偏光フィルムの一軸延伸方向に対してフィルム面内の直角方向)とすることが必要であるが、縦方向に遅相軸を有する位相差フィルムでは偏光フィルムと長尺ロール形態で貼り合わせることが出来ず、フィルムをカットしシート状で方向を合わせ貼り合わせなければならず、生産性が著しく劣る。

(3)

特開2002-296422

3

【0006】

【発明が解決しようとする課題】もし、横方向に遅相軸を有するフィルムであれば、長尺ロール形態で偏光フィルムと貼り合わせる事が可能となり生産性を著しく改良することが出来る。

【0007】このようなことを解決するには、横方向に延伸したフィルムが得られれば問題が解決する筈であるが、それには様々な問題がある。以下本発明者が鋭意検討した結果更に問題点が浮き彫りになって来た。

【0008】横方向に延伸する方法としては、テンター方式の横延伸機を用いる方法が一般的である。この方式では、テンターのクリップが等間隔で寸法的には変化はなく、横方向のみが延伸されるため、縦方向には分子の配向が起こらず寸法的にも変わらず、横方向にのみ分子が配向する。その結果、延伸された分だけ厚さが減少し、厚み方向のレターデーションが大きくなり過ぎる。縦方向の寸法が規制されているため縦方向への分子配向も規制される。従って横延伸することで、横方向に分子配向が進むと同時に、厚み方向に収縮力が働き分子の面配向が増大してしまい厚み方向のレターデーションが大きくなり過ぎるという問題があった。

【0009】更に、横延伸において、フィルムの延伸線が曲がるという問題が起こることもわかった。延伸線は、延伸前のフィルムの縦方向に直角に直線を引いたもので、これによりテンターで横方向に延伸後、その線の形状により延伸の状態が一目でわかる。

【0010】なお、延伸工程における延伸線の曲がる現象については、ポリエステルフィルムの二軸延伸に関してよく検討されており、延伸線の曲がる現象をボーイング現象と呼び、種々ボーイング現象が起こらないようにする改良方法が提案されているが、それは二軸延伸の場合であって、横延伸だけの場合の技術については応用出来ないこともわかった。それは、ポリエステルフィルムのボーイング現象が二軸延伸のフィルムの移送方向に対して凹の延伸線を有しているのに対して、セルロースエステルフィルムの場合には、横のみの延伸による延伸線はフィルム移送方向に対して凸の形状を有することがわかったからである（図1）。図1は、横延伸部分を上から見た見取り図で、セルロースエステルフィルムの横延伸時の延伸線の形を表している。1はテンターオープン、2はウェブ、3はテンタークリップ、4は延伸前の延伸線、5は延伸後の延伸線である。

【0011】実際には、図1のように横延伸後のフィルムでは延伸線が山形にまた弓状に曲がってしまう。遅相軸の方向がフィルムの幅方向の中央では横方向であるが、フィルムの中央から端部に向かうに従い、図1のように延伸線と縦方向と直角な方向との角度が大きくなってしまふ。

【0012】上述した様な、厚み方向のレターデーションが大きすぎる位相差フィルム及び遅相軸の角度ムラの

4

大きい位相差フィルムは、該フィルムを液晶表示装置に組み込んだ表示画面の着色が著しく、実用に耐えないものとなる。

【0013】本発明の第一の目的は、フィルムの縦方向に対して直角な横方向に平行な遅相軸をフィルム幅ほとんどに有し、また正の波長分散特性を有し、面内方向のレターデーション、厚み方向のレターデーション及び遅相軸方向がそれぞれ均一な位相差フィルムの製造方法を提供することであり、第二の目的は、ムラのない暗視野を有し、且つ生産性に優れた楕円偏光板を提供することである。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の構成よりなる。

【0015】(1) 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、下記式(I)及び(II)を同時に満足するセルロースエステルを用いたドープを金属支持体に流延し、金属支持体から剥離したウェブを、ウェブの平均残留溶媒量が5～60質量%の間に、60～170℃の温度で、横(幅)方向にウェブを狭む幅に対して1.15～2.0倍に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0016】(I)  $2.3 \leq X + Y \leq 2.85$

(II)  $1.4 \leq X \leq 2.85$

但し、Xはアセチル基の置換度、Yはプロピオニル基及び/またはブチリル基の置換度である。

【0017】(2) 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、金属支持体から剥離したウェブを、その端部を中央部より1～30℃高い温度にして横方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0018】(3) ウェブの端部を中央部より1～30℃高い温度にして延伸することを特徴とする(1)に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0019】(4) 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、金属支持体から剥離したウェブを、その端部を中央部より0.1～30質量%多い残留溶媒量の状態で横方向に延伸することを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0020】(5) ウェブの端部を中央部より0.1～30質量%多い残留溶媒量の状態で延伸することを特徴とする(1)乃至(3)の何れか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0021】(6) 溶液流延製膜方法によりセルロースエステルフィルムを製膜するに際し、金属支持体から剥離したウェブの横延伸を温度の異なる二つのゾーンで行い、第2ゾーンでの横延伸を第1ゾーンより1～50℃高い温度で行うことを特徴とする位相差フィルムの製造方法。

【0022】(7) 金属支持体から剥離したウェブの

5

横延伸を温度の異なる二つのゾーンで行い、第2ゾーンでの横延伸を第1ゾーンより1～50℃高い温度で行うことを特徴とする(1)乃至(5)の何れか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0023】(8) 横延伸を行う直前のウェブの温度を、横延伸時のそれより1～100℃低くすることを特徴とする(1)乃至(7)の何れか1項に記載の位相差フィルムの製造方法。

【0024】(9) (1)乃至(8)の何れか1項に記載の方法で製造されたことを特徴とする位相差フィルム。

【0025】(10) (9)に記載の位相差フィルムを偏光フィルムの少なくとも片面に貼り合わせたことを特徴とする複層偏光板。

【0026】以下に、本発明を詳述する。

【ドープを形成する材料】ドープは、セルロースエステルと添加剤を有機溶媒に溶解した溶液である。

【0027】(セルロースエステル)本発明に用いられるセルロースエステルの原料のセルロースとしては、特に限定はないが、綿花リンター、木材パルプ、ケナフなどを挙げることが出来る。またそれらから得られたセルロースエステルはそれぞれ任意の割合で混合使用することが出来る。

【0028】本発明に係わるセルロースエステルは、セルロース原料のアシル化剤が酸無水物(無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸)である場合には、酢酸のような有機酸やメチレンクロライド等の有機溶媒を用い、硫酸のようなプロトン性触媒を用いて反応が行われる。アシル化剤が酸クロライド( $C_2H_5COCl$ 、 $C_3H_7COCl$ 、 $C_4H_9COCl$ )の場合には、触媒としてアミンのような塩基性化合物を用いて反応が行われる。具体的には特開平10-45804号公報に記載の方法で合成することが出来る。セルロースエステルはアシル基がセルロース分子の水酸基に反応する。セルロース分子はグルコースユニットが多数連結したものであり、グルコースユニットに3個の水酸基がある。この3個の水酸基にアシル基が誘導された数を置換度という。例えば、セルローストリアセテートはグルコースユニットの3個の水酸基全てにアセチル基が結合している。

【0029】本発明の位相差フィルムに用いることが出来るセルロースエステルには特に限定はないが、下記式(I)及び(II)を同時に満足するものであることが好ましく、請求項1に係る発明においては該セルロースエステルを用いる。

【0030】(I)  $2.3 \leq X + Y \leq 2.85$

(II)  $1.4 \leq X \leq 2.85$  但し、Xはアセチル基の置換度、Yはプロピオン基及び/またはブチル基の置換度である。上記2式を満足するものは、本発明の目的に叶う光学的に優れたセルロースエステルフィルムを製造するのが容易であり、耐熱性が優れており、後述の

(4)

特開2002-296422

5

位相差フィルムとして、波長分散性が正となり良好なレターデーションのものが得られる。

【0031】本発明のセルロースエステルはセルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、またはセルロースアセテートプロピオネートブチレートのようなアセチル基の他にプロピオネート基あるいはブチレート基が結合したセルロースエステルであることが好ましい。なお、ブチレートは、n-の他に、iso-も含む。プロピオネート基の置換度が大きいセルロースアセテートプロピオネートは耐水性が優れる。

【0032】アシル基の置換度の測定方法はASTM-D817-96に準じて測定することが出来る。

【0033】本発明のセルロースエステルの数平均分子量は、60,000～300,000の範囲が、得られるフィルムの機械的強度が強く好ましい。更に70,000～200,000が好ましい。

【0034】セルロースエステルの数平均分子量は下記のように測定出来る。高速液体クロマトグラフィにより下記条件で測定する。

【0035】溶媒：アセトン

カラム：MPW×1(東ソー(株)製)

試料濃度：0.2(質量/容量)%

流量：1.0ml/分

試料注入量：300 $\mu$ l

標準試料：ポリメタクリル酸メチル(重畳平均分子量Mw=188,200)

温度：23℃。

【0036】(有機溶媒)セルロースエステルを溶解するドープ形成に有用な有機溶媒としては、塩素系有機溶媒と非塩素系有機溶媒がある。塩素系の有機溶媒としてメチレンクロライド(塩化メチレン)を挙げることが出来る。セルロースエステル、特にセルローストリアセテートの溶解に適している。昨今の環境問題から非塩素系有機溶媒の使用が検討されている。非塩素系有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、アセトン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキサン、シクロヘキサノン、ギ酸エチル、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3-ヘキサフルオロ-1-プロパノール、1,3-ジフルオロ-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-メチル-2-プロパノール、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、ニトロエタン等を挙げることが出来る。これらの有機溶媒をセルローストリアセテートに対して使用する場合には、常温での溶解方法も使用可能であるが、高温溶解方法、冷却溶解方法、高圧溶解方法等の溶解方法を用いることにより不溶解物を少なくすることが出来るので好ましい。セルローストリアセテート以外のセルロースエステルに対しては、メチレンクロライドを用いること

50

7

は出来るが、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトンが好ましく使用される。特に酢酸メチルが好ましい。本発明において、上記セルロースエステルに対して良好な溶解性を有する有機溶媒を良溶媒といい、また溶解に主たる効果を示し、その中で大量に使用する有機溶媒を主（有機）溶媒または主たる（有機）溶媒という。

【0037】本発明のドーブには、上記有機溶媒の他に、1～40質量%の炭素原子数1～4のアルコールを含有させることが好ましい。これらはドーブを金属支持体に流延後溶媒が蒸発をし始めアルコールの比率が多くなるとウェブ（ウェブ）がゲル化し、ウェブを丈夫にし金属支持体から剥離することを容易にするゲル化溶媒として用いられ、これらの割合が少ない時は非塩素系有機溶媒のセルロースエステルの溶解を促進する役割もある。炭素原子数1～4のアルコールとしては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノールを挙げることが出来る。これらのうちドーブの安定性に優れ、沸点も比較的低く、乾燥性も良く、且つ毒性がないこと等からエタノールが好ましい。これらの有機溶媒は単独ではセルロースエステルに対して溶解性を有していないので、貧溶媒という。

【0038】ドーブ中のセルロースエステルの濃度は15～40質量%、ドーブ粘度は100～50 Pa・sの範囲に調整されることが良好なフィルム面品質を得る上で好ましい。

【0039】《添加剤》ドーブ中には、可塑性剤、紫外線防止剤、酸化防止剤、染料、マット剤等も添加されることがある。これらの化合物は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。液晶画面表示装置用には耐熱耐湿性を付与する可塑性剤、酸化防止剤や紫外線防止剤などを添加することが好ましい。

【0040】《可塑性剤》本発明のドーブには、いわゆる可塑性剤として知られる化合物を、機械的性質向上、柔軟性を付与、耐吸水性付与、水蒸気透過率低減、レターデーション調整等の目的で添加することが好ましく、例えばリン酸エステルやカルボン酸エステルが好ましく用いられる。リン酸エステルとしては、例えばトリフェニルホスフェート、トリクレシルホスフェート、フェニルジフェニルホスフェート等を挙げることが出来る。カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステル及びクエン酸エステル等、フタル酸エステルとしては、例えばジメチルフタレート、ジエチルホスフェート、ジオクチルフタレート及びジエチルヘキシルフタレート等、またクエン酸エステルとしてはクエン酸アセチルトリエチル及びクエン酸アセチルトリブチルを挙げることが出来る。またその他、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバチン酸ジブチル、トリアセチン、等も挙げられ

(5)

特開2002-296422

8

る。アルキルフタリルアルキルグリコレートもこの目的で好ましく用いられる。アルキルフタリルアルキルグリコレートのアルキルは炭素原子数1～8のアルキル基である。アルキルフタリルアルキルグリコレートとしてはメチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、エチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルプロピルグリコレート、プロピルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルメチルグリコレート、ブチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルブチルグリコレート、ブチルフタリルプロピルグリコレート、メチルフタリルオクチルグリコレート、エチルフタリルオクチルグリコレート、オクチルフタリルメチルグリコレート、オクチルフタリルエチルグリコレート等を挙げることが出来る。メチルフタリルメチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、プロピルフタリルプロピルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート、オクチルフタリルオクチルグリコレートが好ましく、特にエチルフタリルエチルグリコレートが好ましく用いられる。またこれらアルキルフタリルアルキルグリコレートを2種以上混合して使用してもよい。

【0041】これらの化合物の添加量は目的の効果の発現及びフィルムからのブリードアウト抑制などの観点から、セルロースエステルに対して1～20質量%が好ましい。また、延伸及び乾燥中の加熱温度が200℃程度まで上がるため、可塑性剤としてはブリードアウトを抑制させるためには、200℃における蒸気圧が1333 Pa以下のものが好ましい。

【0042】これらの化合物は、セルロースエステル溶液の調製の際に、セルロースエステルや溶媒と共に添加してもよいし、溶液調製中や調製後に添加してもよい。

【0043】《紫外線吸収剤》本発明において、使用し得る紫外線吸収剤としては、例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル錯塩系化合物等を挙げることが出来るが、着色の少ないベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。また、特開平10-182621号、特開平8-337574号記載の紫外線吸収剤、特開平6-148430号記載の高分子紫外線吸収剤も好ましく用いられる。紫外線吸収剤としては、偏光子や液晶の劣化防止の観点から、波長370 nm以下の紫外線の吸収能に優れており、かつ、液晶表示性の観点から、波長400 nm以上の可視光の吸収が少ないものが好ましい。

50

【0044】本発明に有用な紫外線吸収剤の具体例として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-(3'', 4'', 5'', 6''-テトラヒドロフタルイミドメチル)-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2, 2-メチレンビス(4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-6-(直鎖及び側鎖ドデシル)-4-メチルフェノール、オクチル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートと2-エチルヘキシル-3-[3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-(5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェニル]プロピオネートの混合物等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。また、市販品として、チヌビン(TINUVIN)109、チヌビン(TINUVIN)171、チヌビン(TINUVIN)326(何れもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製)を好ましく使用出来る。

【0045】ベンゾフェノン系化合物の具体例として、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノン、ビス(2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルフェニルメタン)等を挙げることが出来るが、これらに限定されない。

【0046】本発明で好ましく用いられる上記記載の紫外線吸収剤は、透明性が高く、偏光板や液晶素子の劣化を防ぐ効果に優れたベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤やベンゾフェノン系紫外線吸収剤が好ましく、不変な着色がより少ないベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤が特に好ましく用いられる。紫外線吸収剤のドーブへの添加方法は、ドーブ中で紫外線吸収剤が溶解するようなものであれば制限なく使用できるが、本発明においては紫外線吸収剤をメチレンクロライド、酢酸メチル、ジオキソランなどのセルロースエステルに対する良溶媒、または良溶媒と低級脂肪族アルコール(メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等)のような貧溶媒との混合有機溶媒に溶解し紫外線吸収剤溶液としてセルロースエステル溶液に混合してドーブとする方法が好ましい。この場合出来るだけドーブ溶媒組成と紫外線吸収剤

溶液の溶媒組成とを同じとするか近づけるのが好ましい。紫外線吸収剤の含有量は0.01~5質量%、特に0.5~3質量%である。

【0047】《酸化防止剤》酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系の化合物が好ましく用いられ、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、2, 4-ビス-(n-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリン)-1, 3, 5-トリアジン、2, 2-チオ-ジエチレンビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナマミド)、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-イソシアヌレート等が挙げられる。特に2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ペンタエリスリチル-テトラキス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]が好ましい。また例えば、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]ヒドラジン等のヒドラジン系の金属不活性剤やトリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)フォスファイト等のリン系加工安定剤を併用してもよい。これらの化合物の添加量は、セルロースエステルに対して質量割合で1ppm~1.0%が好ましく、10~1000ppmが更に好ましい。

【0048】《マット剤》本発明において、マット剤をセルロースエステルフィルム中に含有させることによって、搬送や巻き取りをし易くすることが出来る。マット剤は出来るだけ微粒子のものが好ましく、微粒子としては、例えば二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、焼成ケイ酸カルシウム、水和ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸カルシウム等の無機微粒子や架橋高分子微粒子を挙げることが出来る。中でも二酸化ケイ素がフィルムのヘイズを小さく出来るので好ましい。微粒子の一次粒子または二次粒子の平均粒径は0.05~1.0μmの範囲で、その含有量はセルロースエステルに対して0.005~



11

0.3質量%が好ましい。二酸化ケイ素のような微粒子は有機物により表面処理されている場合が多いが、このようなものはフィルムのヘイズを低下出来るため好ましい。表面処理で好ましい有機物としては、ハロシラン類、アルコキシシラン類、シラザン、シロキサンなどがあげられる。微粒子の平均粒径が大きい方が滑り性効果は大きく、反対に平均粒径の小さい方は透明性に優れるため、好ましい微粒子の一次粒子の平均粒径は5~50nmで、より好ましくは7~14nmである。これらの微粒子はセルロースエステルフィルム中では、セルロースエステルフィルム表面に0.01~1.0μmの凹凸を生成させることが好ましい。二酸化ケイ素の微粒子としては日本アエロジル(株)製のアエロジル(AEROSIL)200、200V、300、R972、R972V、R974、R202、R812、OX50、TT600等を挙げることが出来、好ましくはアエロジル200V、R972、R972V、R974、R202、R812である。これらの微粒子は2種以上併用してもよい。2種以上併用する場合、任意の割合で混合して使用することが出来る。この場合、平均粒径や材質の異なる微粒子、例えばアエロジル200VとR972Vを質量比で0.1:99.9~99.9:0.1の範囲で使用出来る。

【0049】《その他の添加剤》この他カオリン、タルク、ケイソウ土、石英、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ等の無機微粒子、カルシウム、マグネシウムなどのアルカリ土類金属の塩などの熱安定剤を加えてもよい。更に帯電防止剤、難燃剤、滑剤、油剤等も加える場合がある。

【0050】〔溶液流延製膜方法〕まず、本発明に係わる溶液流延製膜法によるセルロースエステルフィルムの製膜方法について説明する。

【0051】①溶解工程：セルロースエステル(フレーク状の)に対する良溶媒を主とする有機溶媒に溶解釜中で該セルロースエステルや添加剤を攪拌しながら溶解し、ドーブを形成する工程である。溶解には、常圧で行う方法、主溶媒の沸点以下で行う方法、主溶媒の沸点以上で加圧して行う方法、冷却溶解法で行う方法、高圧で行う方法等但々の溶解方法がある。溶解後ドーブを濾材で濾過し、脱泡してポンプで次工程に送る。

【0052】②流延工程：ドーブを加圧型定置ギヤポンプを適して加圧ダイに送液し、無限に移送する無端の金属ベルト、例えばステンレスベルト、あるいは回転する金属ドラム等の金属支持体上の流延位置に、加圧ダイからドーブを流延する工程である。金属支持体の表面は鏡面となっている。その他の流延する方法は流延されたドーブ膜をブレードで膜厚を調節するドクターブレード法、あるいは逆回転するロールで調節するリバースロールコーターによる方法等があるが、口金部分のスリット形状を調整出来、膜厚を均一にし易い加圧ダイが好まし

(7)

特開2002-296422

12

い。加圧ダイには、コートハンガーダイやTダイ等があるが、何れも好ましく用いられる。製膜速度を上げるために加圧ダイを金属支持体上に2基以上設け、ドーブを分割して重畳してもよい。

【0053】③溶媒蒸発工程：ウェブ(金属支持体上にドーブを流延した以降のドーブ膜の呼び方をウェブとする)を金属支持体上で加熱し金属支持体からウェブが剥離可能になるまで溶媒を蒸発させる工程である。溶媒を蒸発させるには、ウェブ側から風を吹かせる方法及び/または金属支持体の裏面から液体により伝熱させる方法、輻射熱により裏面から伝熱する方法等があるが、裏面液体伝熱の方法が乾燥効率がよく好ましい。またそれらを組み合わせる方法も好ましい。裏面液体伝熱の場合は、ドーブ使用有機溶媒の主溶媒または最も低い沸点を有する有機溶媒の沸点以下で加熱するのが好ましい。

【0054】④剥離工程：金属支持体上で溶媒が蒸発したウェブを、剥離位置で剥離する工程である。剥離されたウェブは次工程に送られる。剥離する時点でのウェブの残留溶媒量(下記式)があまり大き過ぎると剥離し難かったり、逆に金属支持体上で充分に乾燥させてから剥離すると、途中でウェブの一部が剥がれたりする。

【0055】製膜速度を上げる方法(残留溶媒量が出るだけ多いうちに剥離するため製膜速度を上げることが出来る)としてゲル流延法(ゲルキャストリング)がある。それは、ドーブ中にセルロースエステルに対する貧溶媒を加えて、ドーブ流延後、ゲル化する方法、金属支持体の温度を低めてゲル化する方法等がある。金属支持体上でゲル化させ剥離時の膜の強度を上げておくことによって、剥離を早め製膜速度を上げることが出来るのである。金属支持体上でウェブの乾燥が条件の強弱、金属支持体の長さ等により5~150質量%の範囲で剥離することが出来るが、残留溶媒量が多い時点で剥離する場合、ウェブが柔らか過ぎると剥離時平面性を損なったり、剥離張力によるツレや縦スジが発生し易く、経済速度と品質との兼ね合いで剥離残留溶媒量を決められる。従って、本発明においては、該金属支持体上の剥離位置における温度を10~40℃、好ましくは15~30℃とし、且つ該剥離位置におけるウェブの残留溶媒量を10~120質量%とすることが好ましい。本発明においては、剥離残留溶媒量は下記の式で表わすことが出来る。

【0056】

$$\text{残留溶媒量(質量\%)} = \{(M-N)/N\} \times 100$$

ここで、Mはウェブの任意時点での質量、NはMのものを110℃で3時間乾燥させた時の質量である。

【0057】本発明において、ウェブ全幅に対する残留溶媒量を平均残留溶媒量、あるいは中央部の残留溶媒量ということがあり、またウェブの両端部の残留溶媒量というように局所的な残留溶媒量をいう場合もある。

【0058】⑤乾燥及び延伸工程：剥離後、一般には、



13

ウェブを千鳥状に配置したロールに交互に通して搬送する乾燥装置及び／またはクリップでウェブの両端をクリップして搬送するテンター装置を用いてウェブを乾燥する。乾燥の手段はウェブの両面に熱風を吹かせるのが一般的であるが、風の代わりにマイクロウェーブを当てて加熱する手段もある。あまり急激な乾燥は出来上がりのフィルムの平面性を損ね易い。全体を通して、通常乾燥温度は40～250℃の範囲で行われる。使用する溶媒によって、乾燥温度、乾燥風量及び乾燥時間が異なり、使用溶媒の種類、組合せに応じて乾燥条件を適宜選べばよい。

【0059】本発明の構成(1)においては、本発明の台目的位相差フィルムを作製するために金属支持体から剥離したウェブを、ウェブ中の残留溶媒量が5～60質量%、より好ましくは10～30質量%の範囲内のところで、温度を60～170℃、より好ましくは90～140℃の範囲とし、幅方向(ウェブの幅方向)に入り口のウェブを幅幅に対して1.15～2.0倍、より好ましくは1.2～1.5倍に延伸することにより、目的の位相差フィルムを得ることが出来る。ウェブ中の残留溶媒量が多すぎると延伸の効率が得られず、また、少なすぎると延伸が著しく困難となり、ウェブの破断が発生してしまう場合がある。また、延伸倍率が小さすぎると十分な位相差が得られず、大きすぎると延伸が困難となり破断が発生してしまう場合がある。

【0060】上記の残留溶媒量、温度及び延伸の条件をこのようにすることによって、延伸前に幅方向に描いた延伸線が図1のようではなく、図2のごとく、延伸線15がウェブの移送方向に対して直角な直線部分が幅一杯にある本発明の位相差フィルムに適したセルロースエステルフィルムを得ることが出来る。図2は横延伸部分を上から透かした見取り図で、セルロースエステルフィルムの横延伸時の延伸線の形を表している。ウェブの移送方向に対して直角な方向のフィルムの屈折率(出来上がりのフィルムの屈折率)が最大方向、つまり遅相軸方向が幅広くあることが好ましく、この延伸線が直角の方向に幅広くあることが遅相軸がそれだけ幅広くあることになり、遅相軸が幅広く平坦であればあるほど遅相軸と幅方向との角度、また位置の異なるところの遅相軸にムラがなく、好ましい位相差フィルムとなる。

【0061】本発明の構成(2)は、横延伸時にウェブの温度を中央部より端部を1～30℃高くして延伸する方法である。具体的には、図2に示したような延伸線15が曲がり幅方向に対して角度をもったところを部分的に温度を高くする方法であれば特に制限はないが、例えば、高温の熱風を端部のみに吹き付ける方法、端部に遠赤外線あるいはマイクロ波等の加熱装置を設置し輻射により加熱する方法などがあり、何れも好ましく用いられる。このように端部に温度差をつけることによって、図3のような延伸線25の平坦な幅が増加し、幅方向に直

(8)

特開2002-296422

14

角な遅相軸の範囲が更に多くなる位相差フィルムを得ることが出来る。図3も横延伸部分を上から透かした見取り図で、セルロースエステルフィルムの横延伸時の延伸線の形を表している。

【0062】本発明の構成(1)と(2)を組み合わせることによって、図2よりも更に延伸線25の平坦部分が増加し、幅方向に直角な遅相軸の範囲が更に多い本発明の位相差フィルムに適したセルロースエステルフィルムを得ることが出来る。

【0063】本発明の構成(4)は、横延伸時にウェブの中央部より端部の溶媒含有量(残留溶媒量と同じ表し方)を0.1～30質量%多くして延伸する方法である。具体的には、図2に示したような延伸線15の曲がり幅方向に対して角度をもったところを部分的に溶媒含有量を多くする方法であれば特に制限はないが、例えば、延伸するまでの工程で端部のみ冷却するなどにより溶媒の蒸発を抑制する方法、端部のみに溶媒を塗布する方法、ドープに使用した有機溶媒のうちの主たる有機溶媒の沸点よりも高い沸点を有する高沸点有機溶媒を端部に付着するなりして含有させる方法、有機溶媒ガスを吹き付ける方法等があり、何れも好ましく用いられる。上記有機溶媒を付着させる方法では、主たる有機溶媒(良溶媒)と貧溶媒との混合有機溶媒を用いてもよい。例えば、エチレンクロライドとエタノール、酢酸エチルとエタノールのような混合溶媒系(その比率は質量比で良溶媒:貧溶媒が90:10～60:40程度)を好ましく用いることが出来る。また、上記高沸点有機溶媒としては、例えば、主たる有機溶媒がメチレンクロライド(沸点、39.8℃)の場合は酢酸メチル(沸点、56.9℃)、1,3-ジオキソラン(沸点、78℃)、1,4-ジオキサン(沸点、101.4℃)等のメチレンクロライドより高いセルロースエステルの良溶媒、またはセルロースエステルに対して溶解性はあまりよくないが影響性を有する有機溶媒、例えばアセトン(沸点、56.1℃)、メチルエチルケトン(沸点、79.6℃)、酢酸エチル(沸点、77.1)、酢酸プロピル(沸点、101.6)のような有機溶媒を好ましく用いることが出来る。このように端部に溶媒含有量に差をつけることによって、図3のような延伸線25平坦部分が増加し、幅方向に直角な遅相軸の範囲が更に多く、本発明の位相差フィルムに適したセルロースエステルフィルムを得ることが出来る。

【0064】本発明の構成(1)と(4)を組み合わせることによって、図3よりも図4のような延伸線35が更に平坦部分が増加し、幅方向に直角な遅相軸の範囲が更に多くなる位相差フィルムを得ることが出来る。更に本発明の構成(1)、(2)及び(4)を組み合わせることにより、更に延伸ムラもなく優れ、本発明の位相差フィルムに適したセルロースエステルフィルムを得ることが出来る(構成(5))。図4は横延伸部分を上から

15

透かした見取り図で、セルロースエステルフィルムの横延伸時の延伸線の形を表している。

【0065】本発明の構成(6)は、横延伸を二つのゾーンで行い、第2ゾーンでの延伸を第1ゾーンでの延伸温度より1〜50℃高い温度で行う方法である。延伸温度を高くする方法には特に制限はないが、例えば、熱風加熱の場合は、第1ゾーンの延伸と第2ゾーンでの延伸をそれぞれ異なる温度でコントロールされた二つに区画されたオープン内で延伸する方法、遠赤外線やマイクロ波加熱装置等の輻射加熱の場合は、第1ゾーンの延伸と第2ゾーンでの延伸をヒーター本数や能力を変化させて行う方法などがある。第1ゾーンと第2ゾーンでの延伸は、連続的に行ってもよいし、第1ゾーンの延伸の後、冷却行程や幅保持工程、縦方向または幅方向の繰り工程等を通過させた後、第2ゾーンの延伸を行ってもよい。各ゾーン内の温度は必ずしも一定である必要はなく、徐々に変化させてもよい。しかし第1ゾーンと第2ゾーンとの温度には差を必要とする。オープン内の温度を下流に進むほど段階的に高く設定して延伸する方法としてもよく、この方法によれば設備がコンパクトに出来るので好ましい。この構成(6)の方法により、本発明の更に位相差フィルムに適したセルロースエステルフィルムを得ることが出来る。

【0066】本発明の構成(6)を前記(1)、(2)及び(4)の構成と組み合わせることにより何れよりも更に優れ、図4のように、延伸線35は上記より更に平坦部分が増加し、本発明の位相差フィルムとして最も適したセルロースエステルフィルムを得ることが出来る(構成(7))。

【0067】本発明の構成(8)は、横延伸する前のウェブの温度を、横延伸を始める温度より1〜100℃低く差をつけるのが好ましい。延伸前は出来るだけウェブを硬い状態に保っておき、横延伸を昇温しながら行うことが好ましい。昇温速度は、10℃/分〜1000℃/分の範囲が好ましい。横延伸前はウェブをロール搬送によっても、クリップで幅保持しながら搬送してもよい。

【0068】上記の各方法で作製したセルロースエステルフィルムの屈折率Nx、Ny、Nz(それぞれ縦方向、横方向、厚み方向の屈折率を示す)を台目的の値に修正する場合、ウェブを縦方向に延伸または収縮させてもよい。この場合、縦方向に0.1〜1.1倍程度延伸してもよいし、また縦方向に0.8倍程度までに収縮させてもよい。収縮するには、例えば、横延伸を一時クリップアウトさせて(中断させて)縦方向(ウェブの移送方向)に弛緩させる、または横延伸機の隣り合うクリップの間隔を徐々に狭くすることによりウェブを収縮させるという方法がある。後者の方法は一般の同時二軸延伸機を用いて、縦方向の隣り合うクリップの間隔を、例えばリニアドライブ方式でクリップ部分を駆動して徐々に狭くする方法によって行うことが出来る。

(9)

特開2002-296422

16

【0069】延伸機のクリップを外した後、ウェブの乾燥を完了させるべく、ロール乾燥装置で乾燥を行うのが好ましい。この際の温度は240℃以下、好ましくは200℃以下である。また、延伸機のクリップを外した直後、一旦冷却してもよい。冷却速度として10℃/分〜1000℃/分の範囲が好ましい。また、延伸終了後、幅保持あるいは幅収縮させながら冷却することは、フィルムの高湿熱下(例えば60℃、90%RH)での寸法変化率を少なくすることが出来好ましい。

10 【0070】⑥巻き取り工程：ウェブを残留溶媒量が2質量%以下となつてからフィルムとして巻き取る工程である。残留溶媒量を0.4質量%以下にすることにより寸法安定性の良好なフィルムを得ることが出来る。巻き取り方法は、一般に使用されているものを用いればよく、定トルク法、定テンション法、テーパーテンション法、内部応力一定のプログラムテンションコントロール法等があり、それらを使いわければよい。

【0071】セルロースエステルフィルムの膜厚は、使用目的によって異なるが、仕上りのフィルムとして、本発明において使用される膜厚範囲は30〜200μmで、最近の薄手傾向にとつては40〜120μmの範囲が好ましく、特に60〜100μmの範囲が好ましい。膜厚の調節には、所望の厚さになるように、ドープ濃度、ポンプの送液量、ダイの口金のスリット間隔、ダイの押し出し圧力、金属支持体の速度等をコントロールするのがよい。また、膜厚を均一にする手段として、膜厚検出手段を用いて、プログラムされたフィードバック情報を上記各装置にフィードバックさせて調節するのが好ましい。

30 【0072】巻き取る前に、製品となる幅に端部をスリットして裁ち落とし、巻き中のクッツキやすり傷防止のために、ナール加工(エンボッシング加工)を両端に施してもよい。ナール加工の方法は凸凹のパターを側面に有する金属リングを加熱及び/または加圧により加工することが出来る。なお、ウェブ両端部のクリップの把持部分は通常、フィルムが変形しており製品として使用出来ないで切除されて、原料として再利用される。

40 【0073】〔位相差フィルム〕以上のようにして得られた各横延伸されたセルロースエステルフィルムは、正の波長分散特性を有し、位相差フィルムとして以下のような優れた性質を有している。

【0074】まず、遅相軸方向が、移送方向の直角方向(幅方向)に対して、角度が−10°〜+10°であることが好ましく、更に−5°〜+5°の範囲にあることが好ましく、特に−1°〜+1°の範囲にあることが好ましい。つまり、図2〜4に示すように延伸線の形状が山形から台地形の平坦になり、更に平坦部分が多くあることが好ましく、このようにすることによってフィルム遅相軸の方向が横方向へ均一化出来るのである。

50 【0075】後述するが、本発明の位相差フィルムは以

(10)

特開2002-296422

17

前では出来なかった偏方向に遅相軸を有し、しかも遅相軸方向のムラもなく、製膜するフィルム全長にわたり均一であるため、縦方向に延伸されている偏光フィルムと、裁断することなく長尺ロール同士で貼り合わせることが出来、セルロースエステルフィルム自身及び偏光板の収率及び生産性が飛躍的に向上する。

【0076】本発明の位相差フィルムは、波長400～700nmの範囲で、長波長ほど大きい位相差を示す。このような特性は、位相差フィルムを特に四分の一波長板として用いる場合に好ましいものである。波長450nm、550nm及び650nmでの位相差をそれぞれ $R_{450}$ 、 $R_{550}$ 及び $R_{650}$ とした時、

$0.5 < R_{450}/R_{550} < 1.0$

$1.0 < R_{550}/R_{650} < 1.5$

の範囲にあることが、直線偏光を円偏光にする機能に優れるので好ましい。

【0077】本発明の位相差フィルムを四分の一波長板として用いる場合は、 $R_{450}$ は、 $137.5\text{nm} \pm 20\text{nm}$ が好ましく、更に $137.5\text{nm} \pm 10\text{nm}$ であることが好ましい。この範囲とすることで、良好な四分の一波長板の機能を得られる。

【0078】また、フィルムの面内方向及び厚さ方向のレーダーション $R_o$ 及び $R_t$ は、フィルムの遅相軸方向の屈折率 $N_x$ 、遅相軸方向の屈折率 $N_y$ 、厚み方向の屈折率 $N_z$ 、フィルムの膜厚を $d$ (nm)とすると、

$$R_o = (N_x - N_y) \times d$$

$$R_t = \{(N_x + N_y) / 2 - N_z\} \times d$$

として表される。

【0079】 $R_o$ は20～200nmが好ましく、更に50～150nmが好ましい。 $R_t$ は50～200nmが好ましく、更に70～120nmが好ましい。更に $R_t$ と $R_o$ の比 $R_t/R_o$ は、0.5～2.5が好ましく、特に1.0～2.0が好ましい。

【0080】【楕円偏光板の作製】本発明の位相差フィルムは、偏光フィルムの少なくとも片面に貼り合わせるにより楕円偏光板とすることが出来る。本発明の構成(10)について説明する。

【0081】偏光フィルムは、従来から使用されている。例えば、ポリビニルアルコールフィルムの如きの延伸配向可能なフィルムを、沃素のような二色性染料で処理して縦延伸したものである。偏光フィルム自身では、十分な強度、耐久性がないので、一般的にはその両面に保護フィルムとしての異方性のないセルローストリアセテートフィルムを接着して偏光板としている。

【0082】本発明の楕円偏光板は、上記偏光板に本発明の位相差フィルムを貼り合わせて作製してもよいし、また本発明の位相差フィルムを保護フィルムも兼ねて、直接偏光フィルムと貼り合わせて作製してもよい。貼り合わせる方法は、特に限定はないが、水溶性ポリマーの水溶液からなる接着剤により行うことが出来る。この水

18

溶性ポリマー接着剤は完全酸化型のポリビニルアルコール水溶液が好ましく用いられる。更に、若干前述したが、縦延伸し、二色性染料処理した長尺の偏光フィルムと長尺の本発明の位相差フィルムとを貼り合わせることで、長尺の楕円偏光板を得ることが出来る。

【0083】このようにして得られた楕円偏光板は、種々の表示装置に使用出来る。表示装置としては、液晶表示装置、有機電解発光素子、プラズマディスプレイ等があり、例えば、一枚偏光板反射型液晶表示装置の構成は、表側から、【保護フィルム/偏光フィルム/本発明の位相差フィルム/ガラス基盤/ITO透明電極/配向膜/TN型液晶/配向膜/金属電極兼反射膜/ガラス基盤】で、偏光板の片面に本発明の位相差フィルムを使用する。従来の場合、【保護フィルム/偏光フィルム/保護フィルム/位相差板/ガラス基盤/ITO透明電極/配向膜/TN型液晶/配向膜/金属電極兼反射膜/ガラス基盤】の構成としている。従来の構成では、位相差板の波長に対する位相差特性が不十分であるため着色が見られるが、本発明の位相差フィルムを用いることで着色のない良好な液晶表示装置を得ることが出来る。

【0084】また、本発明の位相差フィルムを使用したコレステリック液晶からなる反射型偏光素子の場合は、【バックライト/コレステリック液晶層/本発明の位相差フィルム/偏光フィルム/保護フィルム】の構成で用いることが出来る。

【0085】また、本発明の位相差フィルムを四分の一波長板として用いた偏光板の場合、自然偏光を円偏光に変換出来る円偏光板となる。これは、プラズマディスプレイや有機ELディスプレイ等の前面板に設置することで、本発明の位相差フィルムが反射防止フィルムや防眩フィルムとして働き、着色や視認性の劣化を防止出来る。また、タッチパネルの反射防止にも使用出来る。

【0086】また、有機電解発光素子には有機EL素子とも呼ばれ、例えばジャパニーズ・ジャーナル・オブ・アプライドフィジックス 第25巻、773頁(1986年)で紹介されている。その構成は、例えば、【透明基盤/陽極/有機発光層/陰極】、または【透明基盤/陽極/正孔注入輸送層/電子注入輸送層/陰極】、または【透明基盤/陽極/正孔注入輸送層/有機発光層/電子注入輸送層/陰極】などの順で構成されている。この構成では、外部からの光が透明基盤側から入り、陰極表面で反射した光が写ってしまい視認性が悪い。ところが、透明基盤の表面に本発明の位相差フィルムを用いた円偏光板を設けることで、陰極表面での反射光を遮断出来るので視認性に優れたディスプレイとなるのである。

【0087】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

19

(11)

特開2002-296422

20

【0088】

【実施例】実施例1

アセチル基の置換度1.95、プロピオニル基の置換度0.7、数平均分子量75,000のセルロースアセテートプロピオネート100質量部、トリフェニルフォスフェイト10質量部、エチルフタリルエチルグリコレート2質量部、チメビン109を0.5質量部、チメビン171を0.5質量部、チメビン326を0.3質量部、酢酸メチル300質量部、エタノール90質量部を加圧密閉容器に投入し、80℃に加熱して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステルを完全に溶解させドープを得た。溶液を安価濾紙（株）製の安価濾紙No.244を使用して濾過し製膜に供した後、ドープを50℃まで下げて一晩静置して、脱泡操作を施した。上記のドープを送液して、ダイからステンレスベルト上に塗延した。ステンレスベルトの裏面から温水を接触させて55℃に温度制御したステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、15℃の冷水を接触させて10秒間保持した後、ステンレスベルトからウェブを剥離した。剥離時のウェブ中の平均残留溶媒量は70質量%であった。

【0089】先ず、剥離後のウェブをテンター導入前にロール搬送しながら50℃で2分乾燥させた後、テンタ

\*ー導入前のウェブの平均残留溶媒量を40質量%とし、ウェブの両端をクリップで把持させテンターに導入し横延伸を行った。テンター内を四つのゾーンに分け、表1の条件で延伸を行った。第1ゾーンにおいては、120℃で入り口のウェブを挟む幅に対して1.25倍に延伸し、第2ゾーンにおいて120℃の温度で更に入り口のウェブを挟む幅に対して1.50倍に延伸し、第3ゾーンにおいて100℃で入り口のクリップが挟む幅1%の弛緩処理をし、次いで第4ゾーンにおいて20℃で更に同様に1%の冷却弛緩処理を行った。それぞれのゾーンにおける条件として各ゾーンにおける設定温度、各ゾーンの出口における延伸倍率（レールパターン）、ゾーンの通過時間、各ゾーン出口におけるウェブの温度を表1に示した。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、第1ゾーン約20、第2ゾーン約10、第3ゾーン約7、第4ゾーン6であった。

【0090】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚100μmの位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム平均残留溶媒量は0.2質量%であった。

【0091】

【表1】

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 ロール搬送	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度（℃）	50	120	120	100	20
通過時間（秒）	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度（℃）	50	120	120	100	20
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.25	1.50	1.485	1.470

【0092】実施例2

テンター導入前のウェブの平均残留溶媒量を40質量%としてテンターに導入し、第1及び第2ゾーンにおいて、ウェブ両端部の温度を中央部より20℃高い温度差の熱風をウェブ両端部に吹き付けた以外は実施例1と同様に表2の条件で行った。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、第1ゾーン約20、第2ゾーン約10、第3ゾーン約70、第4ゾーン※

30※6であった。

【0093】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚100μmの位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム平均残留溶媒量は0.2質量%であった。

【0094】

【表2】

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 ロール搬送	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度（℃）	50	120	120	100	20
通過時間（秒）	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度（℃）	50	120	120	100	20
出口ウェブ両端温度差（℃）	0	+20	+20	0	0
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.25	1.50	1.485	1.470

【0095】実施例3

剥離後ウェブをテンター導入前ウェブの両端をクリップで把持して幅保持しながら50℃で2分間搬送し、テンター導入前のウェブの中央部の平均残留溶媒量を40質量%とし、第1ゾーン入り口前（幅保持の出口付近）において、ウェブ両端部のみ両面に、質量比50/50のメチレンクロライド/エタノール混合有機溶媒を、入り

口での平均残留溶媒量より10質量%多くなるようにロールコーターで付着させ、第1及び第2ゾーンにおいて、ウェブ両端部の温度を中央部より20℃高い温度の熱風をウェブ両端部に吹き付けた以外は実施例1と同様に表3の条件で行った。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、第1ゾーン約20、第2ゾーン約10、第3ゾーン約7、第4ゾーン6、両

(12)

特開2002-296422

21

22

端部の残留溶媒量は同様に、テンター前50、第1ゾーン約25、第2ゾーン約12であった。

【0096】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚100μmの位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルム\*

\*を得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.2質量%であった。

【0097】

【表3】

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 幅保持	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度(℃)	50	120	120	100	20
通過時間(秒)	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度(℃)	50	120	120	100	23
出口ウェブ両端温度差(℃)	0	+20	+20	0	0
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.25	1.50	1.485	1.470

【0098】実施例4

剥離後ウェブをテンター導入前ウェブの両端をクリップで把持して幅保持しながら50℃で2分間搬送し、テンター導入前のウェブの平均残留溶媒量を40として導入し、第1及び第2ゾーンを第1ゾーンより40℃高い温度で加熱延伸した以外は実施例1と同様に表4のような条件で行った。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、第1ゾーン約30、第2ゾーン

※ン約10、第3ゾーン約7、第4ゾーン5であった。

【0099】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚100μmの位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.2質量%であった。

【0100】

【表4】

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 幅保持	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度(℃)	50	100	140	120	20
通過時間(秒)	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度(℃)	50	100	140	120	23
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.25	1.50	1.485	1.476

【0101】実施例5

テンター導入前のウェブの平均残留溶媒量を40質量%として、第1ゾーンにおいてウェブの両端を湿度を中央部より40℃高く熱風を吹き付けた以外は実施例4と同様に表5のような条件で行った。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、第1ゾーン約30、第2ゾーン約10、第3ゾーン約7、第4ゾーン5であった。

★【0102】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚100μmの位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.2質量%であった。

【0103】

【表5】

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 幅保持	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度(℃)	50	100	140	100	20
通過時間(秒)	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度(℃)	50	100	140	100	23
出口ウェブ両端温度差(℃)	0	+40	0	0	0
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.25	1.50	1.485	1.470

【0104】実施例6

第1ゾーン入り口前(幅保持の出口付近)において、テンター導入前の中央部の平均残留溶媒量を40質量%として、またウェブ両端部のみ両面に、質量比50/50のメチレンクロライド/エタノール混合有機溶媒を、入り口での平均残留溶媒量より10質量%多くなるようにロールコーターで付着させた以外は実施例5と同様に表6のような条件で行った。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、第1ゾーン約30、第2ゾーン約10、第3ゾーン約7、第4ゾーン

40 5. 両端部の残留溶媒量は同様に、テンター前50、第1ゾーン40、第2ゾーン約11であった。

【0105】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚100μmの位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.2質量%であった。

【0106】

【表6】

(13)

特開2002-296422

23

24

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 幅保持	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度(℃)	50	100	140	100	20
通過時間(秒)	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度(℃)	50	100	140	100	23
出口ウェブ両端温度差(℃)	0	±40	0	0	0
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.25	1.80	1.485	1.470

## 【0107】実施例7

アセチル基の置換度2.65、数平均分子量150、000の低置換度セルローストリアセテート100質量部、トリフェニルフォスフェイト10質量部、エチルブタリルエチルグリコレート2質量部、チヌピン109を1質量部、チヌピン171を1質量部、チヌピン326を0.5質量部、メチレンクロライド300質量部、エタノール50質量部を加圧密閉容器に投入し、70℃に加熱して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステルを完全に溶解させドープを得た。溶液を安納濾紙(株)製の安納濾紙No.244を使用して濾過し製膜に供した後、ドープを35℃まで下げて一晩静置して、脱泡操作を施した。上記のドープを、ダイからステンレスベルト上に流延した。ステンレスベルトの裏面から温水を接触させて35℃に温度制御したステンレスベルト上で1分間乾燥した後、更にステンレスベルトの裏面に、10℃の冷水を接触させて10秒間保持した後、ステンレスベルトからウェブを剥離した。剥離時のウェブ中の平均残留溶媒量は50質量%であった。

【0108】剥離後ウェブをテンター導入前ウェブの両端をクリップで把持して幅保持しながら40℃で2分間乾燥し、第1ゾーン入り口前(幅保持の出口付近)において、ウェブ両端部のみ両面に、質量比50/50のメチレンクロライド/エタノール混合有機溶媒を、入り口で両端の残留溶媒量がほぼ30質量%になるようにロ

\*ロールコーターで付着させ、次いでウェブの両端をクリップで把持させテンターに導入し幅延伸を行った。テンター入り口でのウェブの中央部の平均残留溶媒量は20質量%であった。第1ゾーンにおいては、100℃で入り口のクリップが挟む幅に対して1.20倍に延伸し、第2ゾーンにおいて120℃の温度で更に入り口のクリップが挟む幅に対して1.40倍に延伸し、第3ゾーンにおいて130℃で延伸された幅に対して1%の弛緩処理をし、次いで第4ゾーンにおいて20℃で更に同様に1%の冷却弛緩処理を行った。それぞれのゾーンにおける条件として各ゾーンにおける設定温度、各ゾーンの出口における延伸倍率(ロールパターン)、ゾーンの通過時間、各ゾーン出口におけるウェブの温度を表7に示した。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、第1ゾーン約12、第2ゾーン約8、第3ゾーン約6、第4ゾーン5であり、両端の残留溶媒量は質量%として第1ゾーンで約30、第2ゾーンで約8であった。

【0109】次いでロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚80μmの位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.15質量%であった。

【0110】

【表7】

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 幅保持	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度(℃)	40	100	120	130	20
通過時間(秒)	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度(℃)	40	100	120	130	25
出口ウェブ両端温度差(℃)	0	±30	±10	0	0
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.20	1.40	1.366	1.372

## 【0111】比較例1

ステンレスベルトからウェブを剥離して平均残留溶媒量80質量%で、直ぐにテンターに導入した以外は実施例1と同様に表8のような条件でテンター内を搬送させた。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、テンター導入前が70、第1ゾーン約50、第2ゾーン約40、第3ゾーン約20、第4ゾーン10であった。

【0112】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で30分間乾燥し、膜厚100μmの比較用位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.5質量%であった。

【0113】

【表8】

(14)

特開2002-296422

25

26

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 ロール搬送	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度(℃)	90	120	120	100	20
通過時間(秒)	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度(℃)	50	120	120	100	23
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.25	1.50	1.485	1.470

## 【0114】比較例2

屈換度が2.89、数平均分子量130,000の高屈換度セルローストリアセート100質量部、トリフェニルフォスフェイト10質量部、エチルフタリルエチルグリコレート2質量部、チヌビン109を1質量部、チヌビン171を1質量部、チヌビン326を0.5質量部、メチレンクロライド300質量部、エタノール50質量部を加圧密閉容器に投入し、70℃に加温して容器内圧力を2気圧とし、攪拌しながらセルロースエステルを完全に溶解させドープを得た。溶液を安積濾紙(株)製の安積濾紙No.244を使用して濾過し製膜に供した後、ドープを35℃まで下げて一晩静置して、脱泡操作を施した。上記のドープを、ダイからステンレスベルト上に塗延した。ステンレスベルトの裏面から温水を接触させて35℃に温度制御したステンレスベルト上で1分間乾燥した後、裏にステンレスベルトの裏面に、10℃の冷水を接触させて10秒間保持した後、ステンレスベルトからウェブを剥離した。剥離時のウェブ中の平均残留溶媒量は50質量%であった。

【0115】剥離後ウェブをテンター導入前ウェブの両端をクリップで把持して幅保持しながら40℃で2分間搬送し、テンター入り口でのウェブの平均残留溶媒量を\*

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 幅保持	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度(℃)	40	120	120	130	20
通過時間(秒)	120	10	10	10	10
出口ウェブ温度(℃)	40	120	120	100	23
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.20	1.40	1.380	1.372

## 【0118】比較例3

ウェブを剥離後40～120～100℃の温度履歴で10分間ロール搬送しながら乾燥し、平均残留溶媒量を5質量%でテンターに導入し、第1ゾーンを110℃で入り口のウェブを挟む幅に対して1.10倍で幅延伸し、第2ゾーンを110℃で入り口のウェブを挟む幅に対して1.30倍で延伸し、第3ゾーンを130℃で延伸された幅の1%弛緩処理を行い、第4ゾーンを20℃で同様に1%弛緩処理したレーンパターンで行った以外は実施例1と同様に表10のように行った。なお、平均残留\*

\*20質量%として、両端をクリップで把持させテンターに導入し幅延伸を行った。第1ゾーンにおいては、120℃で入り口のウェブを挟む幅に対して1.20倍に延伸し、第2ゾーンにおいて120℃の温度で更に入り口のウェブを挟む幅に対して1.40倍に延伸し、第3ゾーンにおいて130℃で延伸された幅に対して1%の弛緩処理をし、次いで第4ゾーンにおいて20℃で更に同様に1%の弛緩処理を行った。それぞれのゾーンにおける条件として各ゾーンにおける設定温度、各ゾーンの出口における延伸倍率(レーンパターン)、ゾーンの通過時間、各ゾーン出口におけるウェブの温度を表9に示した。なお、各ゾーンの出口のウェブの平均残留溶媒量は質量%として、第1ゾーンで8、第2ゾーン約6、第3ゾーン約5、第4ゾーン4であった。

【0116】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で20分間乾燥し、膜厚80μmの比較用位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.14質量%であった。

【0117】

【表9】

\*溶媒量は質量%として、第1ゾーン5、第2ゾーン4、第3ゾーン3、第4ゾーン2であった。

【0119】次いで、クリップを外した後、ロール搬送させながら120℃で30分間乾燥し、膜厚100μmの比較用位相差フィルムとしてのセルロースエステルフィルムを得た。最終的なフィルム残留溶媒量は0.5質量%であった。

【0120】

【表10】

テンター導入前とテンター・ゾーン	テンター導入前 ロール搬送	テンター			
		第1	第2	第3	第4
設定温度(℃)	40～120～100	110	110	130	20
通過時間(秒)	600	10	10	10	10
出口ウェブ温度(℃)	100	110	110	130	23
入り口のウェブを挟む幅に対する倍率	1.00	1.10	1.20	1.108	1.100



(15)

特開2002-296422

27

28

【0121】以上の実施例1～7及び比較例1～3からそれぞれ試料を切り出し、下記評価方法により、延伸線のパターン、遅相軸のムラ、レターデーションR<sub>1</sub>とR<sub>0</sub>、レターデーションのムラ、R<sub>110</sub>/R<sub>110</sub>及びR<sub>110</sub>/R<sub>110</sub>をそれぞれ評価し、結果を表11に示した。

【評価方法】実施例中の各測定及び評価方法は以下の方法で行った。

【0122】〈延伸線パターン〉延伸前のウェブに延伸線を正しく横方向（ウェブの移送方向に対して正確に直角方向）に直線を描き、延伸され仕上がったフィルムの延伸線のパターンを、前記の図1～4に分類し、それぞれ順に1、2、3及び4とした。

【0123】〈面内方向のレターデーション及び厚み方向のレターデーションの平均値とムラ〉フィルムの幅方向に50mm間隔で測定用サンプルを切り出し、以下のように測定を行い平均値を表す。それぞれの特性値のムラは、最大最小の差を表す。

【0124】自動複屈折率計KOBRA-21ADH \*

\*（王子計測機器（株）製）を用いて23℃、55%RHの雰囲気下で590nmの波長において3次元屈折率測定を行い、遅相軸の横方向とのなす角度および遅相軸方向の屈折率N<sub>x</sub>、遅相軸方向の屈折率N<sub>y</sub>、厚み方向の屈折率N<sub>z</sub>を求める。厚み方向のレターデーション（R<sub>1</sub>）及び面内方向のレターデーション（R<sub>0</sub>）は前述のレターデーションの式から算出する。

【0125】〈遅相軸のムラ〉上記と同様にフィルムの幅方向に50mm間隔で測定用サンプルを切り出し、遅相軸を測定して、最も横方向に近い遅相軸と最も横方向から外れた遅相軸とのなす角度を遅相軸のムラ角度とした。ただし、45°以内とした。

【0126】〈フィルムの波長分散特性R<sub>110</sub>/R<sub>110</sub>、R<sub>110</sub>/R<sub>110</sub>〉自動複屈折率計KOBRA-21ADH（王子計測機器（株）製）を用いて23℃、55%RHの雰囲気下で波長分散測定を行い求める。

【0127】

【表11】

位相差フィルム	延伸線パターン	遅相軸ムラ角度(°)	R <sub>1</sub> (nm)	R <sub>0</sub> (nm)	R <sub>1</sub> ムラ(nm)	R <sub>0</sub> ムラ(nm)	R <sub>450</sub> /R <sub>550</sub>	R <sub>650</sub> /R <sub>550</sub>
実施例1	2	8	90	60	8	6	0.85	1.05
実施例2	3	6	90	60	6	5	0.85	1.05
実施例3	3	7	90	60	7	7	0.85	1.05
実施例4	4	2	90	60	5	4	0.85	1.05
実施例5	4	1	90	60	3	3	0.85	1.05
実施例6	4	1	90	70	2	2	0.85	1.05
実施例7	4	1	90	50	2	2	0.82	1.07
比較例1	1	40	120	40	20	15	0.82	1.07
比較例2	1	25	70	20	25	20	0.90	1.02
比較例3	1	30	140	40	30	20	0.82	1.07

【0128】〈結果〉表11から明らかなように、本発明の位相差フィルムは、仕上がった幅方向に遅相軸（延伸線）が幅広くあり、遅相軸のムラの平均値も小さくほとんど横方向だけの延伸フィルムが得られることがわかった。また性の波長分散特性を有するフィルムとなっている。これに対して比較フィルムは、遅相軸が幅方向から縦方向に山形になっており、一定方向の遅相軸を有している位相差フィルムとは言えなかった。

【0129】実施例8

長尺の厚さ120μmのポリビニルアルコールフィルムを、ヨウ素1質量部、ホウ酸4質量部を含む水溶液100質量部に連続的に浸漬し、50℃で4倍に縦延伸して長尺偏光フィルムを作った。一方、保護フィルムとして80μmの長尺のコニカック（コニカ製、セルローストリアセートフィルム）を連続的に60℃、2mol/lの濃度の水酸化ナトリウム水溶液中に2分間浸漬し水洗した後、100℃で10分間乾燥し、アルカリ熱処理した長尺セルローストリアセートを作った。該長尺偏光フィルムの片面に完全酸化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤を連続的に塗設し、その面に該長尺のセルローストリアセートを貼り合わせ長尺の保護

フィルム付偏光フィルムを作製した。一方、本発明の実施例6で得られた位相差フィルムとしての長尺のセルロースエステルフィルムを上記と同様に熱処理した。更に該保護フィルム付の長尺偏光フィルムの保護フィルムのない面に完全酸化型ポリビニルアルコール5%水溶液を接着剤として用いて上記熱処理した長尺のセルロースエステルフィルムを連続的に貼り合わせ長尺偏光板を作製した。なお、位相差フィルムの横方向と偏光フィルムの透過軸（横方向）とのなす角度は、平行になるように貼り合わせた。実施例8の位相差フィルムを基準として、偏光板を作製する際、長尺のまま作製が出来、遅相軸もほぼ横方向に平らであり、ずれる所もなく、生産性が非常に優れていた。また、下記の方法で暗視野の均一性を評価したところ、暗視野のムラがなく、優れた偏光板が得られた。

【0130】比較例4

実施例8で得られた片面保護フィルム付きの偏光フィルムを所定の大きさに裁断し、比較例1で得られた比較位相差フィルムを実施例8と同様な熱処理を行い、所定の大きさに裁断した。裁断済みの片面保護フィルム付き偏光フィルムの保護フィルムのない面に、完全酸化型ポ

(15)

特開2002-296422

29

30

リビニルアルコール5%水溶液を接着剤を連続的に塗設し、上記裁断済みの酸化处理した比較例1のセルローズエステルフィルムを貼り付け比較用楕円偏光板を作製した。この比較例4の位相差フィルムを基準として、偏光板を作製する際、いちいち裁断したり、遅相軸が適度のもの選んだりして収率が非常に悪く、生産性が非常に悪かった。また、下記の方法で暗視野の均一性を評価したところ、偏光板の暗視野にムラが目立った。

【0131】〈暗視野の均一性〉位相差フィルムの面が市販の直線偏光板側になるように、〔上記楕円偏光板／市販の直線偏光板／バックライト〕の構成として組み立て、市販の直線偏光板を回転させ、クロスニコルの状態で観察する。位相差フィルムにレターデーションや遅相軸のムラがなければ均一な暗視野が得られることになる。

【0132】〈結果〉本発明の位相差フィルムを用いた楕円偏光板は、暗視野のムラがない優れた偏光板であった。また本発明の位相差フィルムを貼り合わせて、楕円偏光板を作製する際、長尺同士の貼り合わせが可能で、収率よく、高度の生産性を持って製造することが出来た。これに対して、比較例の位相差フィルムは、遅相軸がフィルム中で一方にならないため、貼り合わせの生産性が低下したばかりでなく、暗視野にムラがあり偏光板としては良いものではなかった。

【0133】

10

20

\*【発明の効果】横方向に遅相軸が幅広く得られるセルローズエステルフィルムを作製出来るようになり、レターデーションが均一で、正の波長分散特性を有する位相差フィルムを提供出来る。またこれにより、収率と生産性の高い位相差フィルムを具備した楕円偏光板を提供出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】楕円伸部分を上から透かした見取り図で、セルローズエステルフィルムの楕円伸時の延伸線の形を表している図である。

【図2】楕円伸部分を上から透かした見取り図で、セルローズエステルフィルムの楕円伸時の延伸線の形を表している図である。

【図3】楕円伸部分を上から透かした見取り図で、セルローズエステルフィルムの楕円伸時の延伸線の形を表している図である。

【図4】楕円伸部分を上から透かした見取り図で、セルローズエステルフィルムの楕円伸時の延伸線の形を表している図である。

【符号の説明】

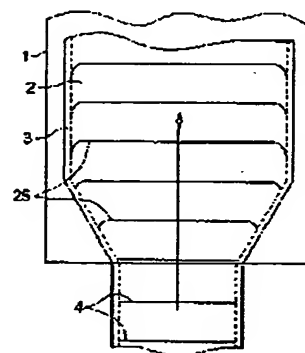
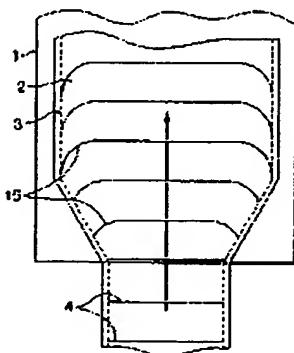
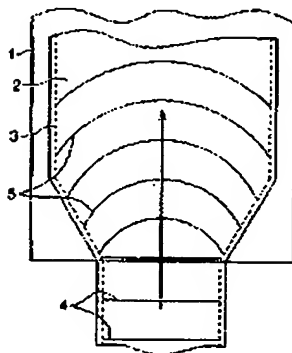
- 1 テンターオープン
- 2 ウェブ
- 3 テンタークリップ
- 4 延伸前の延伸線

\* 5. 15、25、35 延伸後の延伸線

【図1】

【図2】

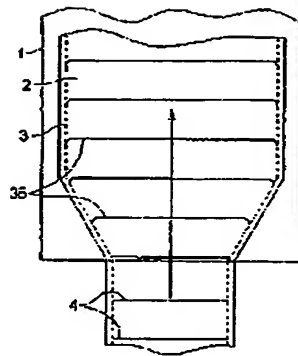
【図3】



(17)

特開2002-296422

【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターコード (参考)

B 2 9 L 7:00

B 2 9 L 7:00

C 0 8 L 1:10

C 0 8 L 1:10

F ターム (参考) 2H049 BA02 BA04 BA06 BA27 BA42  
 BB03 BB33 BB43 BB49 BB51  
 BC01 BC03 BC22  
 4F071 AA09 AF30 AF35 AF53 AF54  
 AH16 AH19 BA02 BB02 BB07  
 BC01 BC02  
 4F205 AA01 AC05 AG01 AH73 GA07  
 GB02 GC07 GN22 GW06 GW21

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**